International Science Journal of Engineering & Agriculture
2024; 3(1): 15-23
https://isg-journal.com/isjea
doi: 10.46299/j.isjea.20240301.03
ISSN: 2720-6319

Склад та структура перспективних біологічно активних комплексів в інтервалі наночастинок 2…4 нм

Олексій Володимирович Горностай
Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона Національної академії наук України, Київ, Україна
ORCID 0000-0003-4961-7397

Для цитування цієї статті:
Горностай Олексій Володимирович. Склад та структура перспективних біологічно активних комплексів в інтервалі наночастинок 2…4 нм. International Science Journal of Engineering & Agriculture. Vol. 3, No. 1, 2024, pp. 15-23. doi: 10.46299/j.isjea.20240301.03
Надійшла до редакції: 27 листопада 2023 р.; **Схвалено:** 06 січня 2024 р.;
Опубліковано: 01 лютого 2024 р.

Анотація: У даній статті об'єктами дослідження вибрані водні настойки отримані на основі різних груп та фрагментів часнику: стрілчастий озимий часник (стрілки), голівка однозубкова (сівок), голівка із зубками (зубок). Представлені результати дослідження розміру частинок в водних настойках часнику, розподілу за розміром, полідисперсністю частинок та еволюцію зміни розміру частинок в залежності від часу витримки впродовж 24 год, із застосуванням методу лазерної кореляційної спектроскопії. В отриманих настоянках протягом 24 годин спостерігали формування структурних елементів із найменшим розміром 2…4 нм. Наявність частинок розміром до 10 нм свідчить про потенційно високу біологічну активність отриманих настоянок. Проведено дослідження стабільності у часі водних дисперсій протягом 24 год. Результати дослідження свідчать про залежність розподілу за розміром структурних комплексів у водних настойках часнику (зубок) від концентрації часнику в діапазоні 40...100 г/л при часовому інтервалі витримки 1...24 год. Також були встановлено якісний та кількісний склад мікро- та макроелементів у водних настойках часнику за допомогою методу оптичної емісійної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою. Проведені дослідження хімічного складу, як вихідних фрагментів часнику, так і водних дисперсій після 24 годин настоювання. Виходячи із результатів проведеного дослідження структури та хімічного складу вище зазначені об'єкти дослідження можуть бути використані в медицині, харчовій промисловості та сільському господарстві в якості елементів природних консервантів або ліків з біологічно активними властивостями отриманих на основі рослинної сировини.

Ключові слова: екстракт, настоянка, часник, наночастинки, структура, наноемульсії.

1. Вступ

В даний час біоконсервування з використанням природних консервантів, таких як рослинні настоянки, екстракти та ефірні олії, привертає значну увагу як альтернатива хімічним харчовим консервантам [1-3]. Крім того, легкість доступності сировини робить її дуже ймовірним матеріалом для розробки недорогих консервантів та ліків. Іншим фактором, що привертає увагу до лікарських рослин, а також їх ефірних олій є поява штамів, стійких до антибіотиків, що поставило під сумнів ефективність сучасних терапевтичних препаратів, які, як було доведено, мають побічні дії, і тому існує гостра потреба у пошуку більш ефективних підходів, які, крім ефективності, є також економічно спроможними та призводять до раннього відновлення ран [4].

2. Об'єкт і предмет дослідження

Як об'єкти дослідження були взяті: стрілки озимого часнику (стрілки ssp sagittatum Kuzn), головки однозубкова (сівок), і головки із зубками (зубок), рис. 1. Вибрані матеріали були свіжими та придбані на продуктовому ринку. Часник що стріляється, представляв із себе, трубчасті стебла довжиною 300…350 мм, вагою 10…11 г, забарвлення листя варіювалося від темно-зеленого до світло-зеленого. Головка однозубкова мала діаметр 20...25 мм, складалася з одного цільного зубка; вага однієї головки становила від 7 до 9 р., діаметр головки - 30...40 мм, м'якоть зубка була темно-кремового відтінку. Головка часнику із зубками мала діаметр 35...40 мм, в одній головці було 8...10 зубчиків, довжина зубчиків становила 20 мм, вага одного зубка від 2 до 2,5 г, м'якоть зубка мала білий відтінок відповідно. Процес підготовки часнику стрілкуючого, однозубкового та зубка до дослідження був наступним: з голівки часнику видалялася шкіряста луска фіолетово - сірого відтінку, очищений часник (з однозубковою головкою та з головкою із зубків) розрізалися на три частини (верх, центр, низ), при цьому стрілку часник розрізали на шість частин (зона 1, зона 2, зона 3, зона 4, зона 5, зона 6) рис 1а. Далі кожна частина на однакові фрагменти, розміром 4×4 мм. Отримані фрагменти були висушені на повітрі при температурі 50 °C протягом 6 годин. Використовували сушарку для овочів та фруктів марки VINIS VFD-361C, виготовлену з харчового пластику.

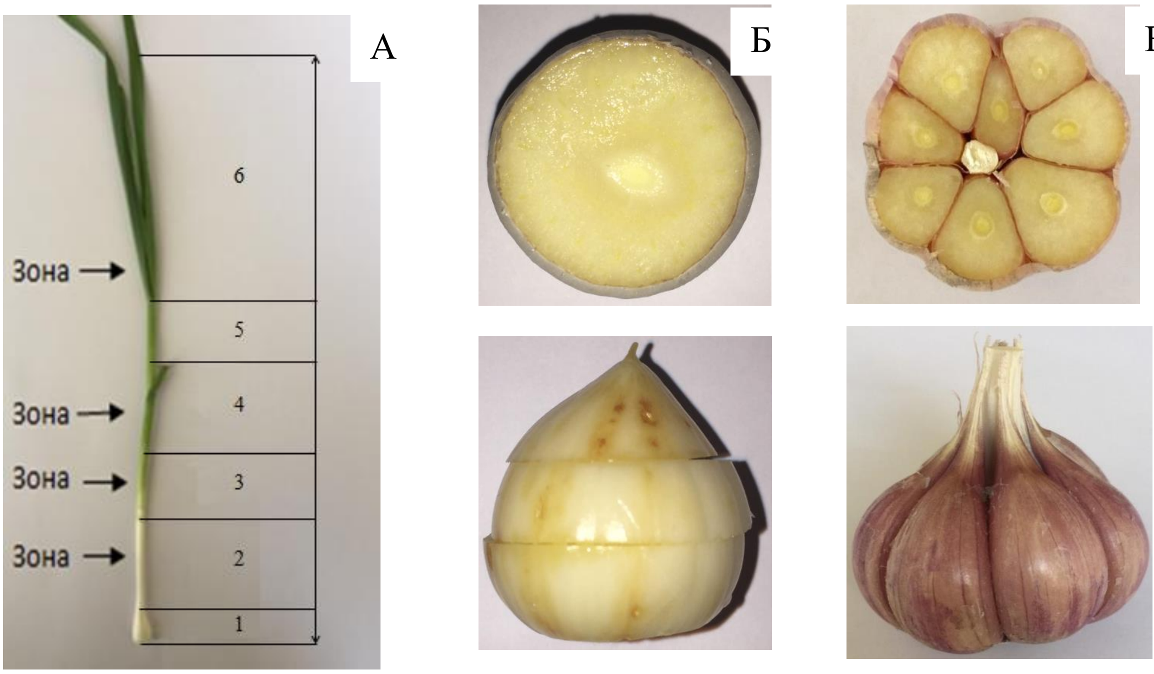


Рис. 1. де, а - стрілчастий озимий часник (стрілки), б - голівка однозубкова (сівок), в - голівка із зубками (зубок).

Предметом дослідження є структура та склад водних настойок часнику. Дослідження спрямоване на ретельний аналіз фізико-хімічних властивостей цих настоїв з метою вивчення їх структурних характеристик та складу, що може відкрити нові перспективи в їх застосуванні у медичній, харчовій промисловості та сільському господарстві.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи є детальне вивчення структури та хімічного складу водної настойки часнику виходячи з розуміння розмірного ефекту, коли середній розмір структурних елементів не перевищує 100 нм, і найвиразніше проявляються при розмірах частинок менше 10 нм, суть якого полягає у прояві властивостей не характерним для масивного об'єкта.

4. Аналіз літератури

Вживання зараженої їжі може спричинити серйозні захворювання. Згідно з літературними даними, харчові продукти, заражені патогенними бактеріями, становлять серйозну загрозу для здоров'я населення. У Сполучених Штатах відомі патогенні організми спричиняють 9,4 мільйона інфекцій щороку [5]. Отже, боротьба з цими бактеріями, які викликають гниття та токсичність харчових продуктів, є життєво важливою для громадського здоров'я. Зростаючий попит на більш природні та безпечні харчові продукти спонукає до використання природних протимікробних засобів, незважаючи на те, що різні хімічні речовини можуть пригнічувати патогени в харчових продуктах. Часник є однією з найбільш широко культивованих трав, що використовуються як харчовий інгредієнт і в лікувальних цілях. Крім наявності необхідних дієтичних мінералів і вітамінів, що мають терапевтичний ефект [6], часник є переважно багатим джерелом сіркоорганічних сполук і мікроелементів, що відповідають за його антибактеріальні властивості щодо грамнегативних і грампозитивних бактерій [7]. Екстракти часнику впливають на широкий спектр мікроорганізмів, включаючи віруси, найпростіші, гриби та бактерії [8].Вважається, що аліцин відповідає за біологічні функції часнику, і він майже повністю відповідає за антимікробні властивості свіжоподрібненого часнику [9]. Оскільки субстрат і фермент знаходяться в різних компартментах зубчика часнику, фермент аліїнази створює аліцин лише після подрібнення зубчика часнику [10]. Таким чином часникові настоянки та екстракти можуть використовуватися, як протимікробна кормова добавка або як пестицид для боротьби зі шкідниками сільськогосподарських культур, щоб зберегти сільськогосподарські продукти. У зв'язку з цим дослідження структури та біоактивних властивостей рослинних екстрактів, настоянок для більшого розуміння їх активності та можливості надалі використовувати в медицині та харчовій промисловості є актуальним завданням на сьогоднішній день.

5. Методи досліджень

Водні настойки були приготовлені за такою методикою [11]: для кожної із зазначеної зони були приготовлені вихідні водні настоянки (паспорти). Для цього зразки (фрагменти часнику) масою 1,8 г кожен поміщалися в колбу об'ємом 100 мл і заливали водою деіонізованою об'ємом 50 см^3 при кімнатній температурі 25 °С.

Далі колби із зразками поміщалися в холодильник, де процес екстрагування продовжувався при температурі 5...6 °С. Періодично, з тимчасовим інтервалом 1, 5 та 24 год і т.д. бралася проба об'ємом 1 мл із середини стовпа настойки. Взята проба водної настойки досліджувалась на предмет визначення середнього розміру частинок, діапазону розподілу частинок за розміром та індексу полідисперсності за допомогою методу лазерної кореляційної спектроскопії (ЛКС) на приладі ZetaSize-3 (Malvern Instruments, Великобританія) з корелятором Multi8 computing . Прилад обладнаний гелій-неоновим (He-Ne) лазером із довжиною хвилі 633 нм та потужністю 25 мВт. Діапазон вимірювання приладу становить від 1 до 20 мкм [12 - 14]. Отримані результати обробляли комплексом комп'ютерних програм Zetasizer Software. Діаграми, залежності середнього розміру частинок від їхньої концентрації в обсязі, побудовані за результатами вимірювань, представлені на рис. 2, 3, 4 та в таблиці 1.

Якісний і кількісний аналіз фрагментів і настоянок часнику в залежності від зони проводили за допомогою методу атомно-емісійної спектроскопії на спектрометрі iCAP 6300 Duo Spectrometer, в оптичному діапазоні 166-847 нм, з роздільною здатністю 0,007 нм при довжині хвилі 20 CID детектор. Динамічний діапазон детектора: щонайменше 107. Кількість спектральних ліній: щонайменше 5x10^4. Точність виміру становила 0,5…1% при чутливості виміру 0,01…0,1 мкг/кг. Отримані результати наведено у таблицях. 2, та 3.

6. Результати досліджень

На рис. 2 та в таб. 1 представлені отримані за результатами дослідження методом ЛКС структурні діаграми настоянок стрілку озимого часнику (стрілки), вихідних зразків в залежності від зони і від часу екстрагування 1, 5 і 24 години відповідно. У настойках першої години екстрагування виявлено частинки в діапазоні 10-32 нм.

Як випливає з рис. 2 у настоянці вихідного часнику, що стрілюється, присутні частинки розміром 4 нм у зразках, взятих із зон 2 і 3 після закінчення 24 год. Зони зокрема 1 та 4 містять частинки розміром до 2 мкм. Зони 5 та 6 демонструють стабільність середнього розміру частинок протягом 24 год.

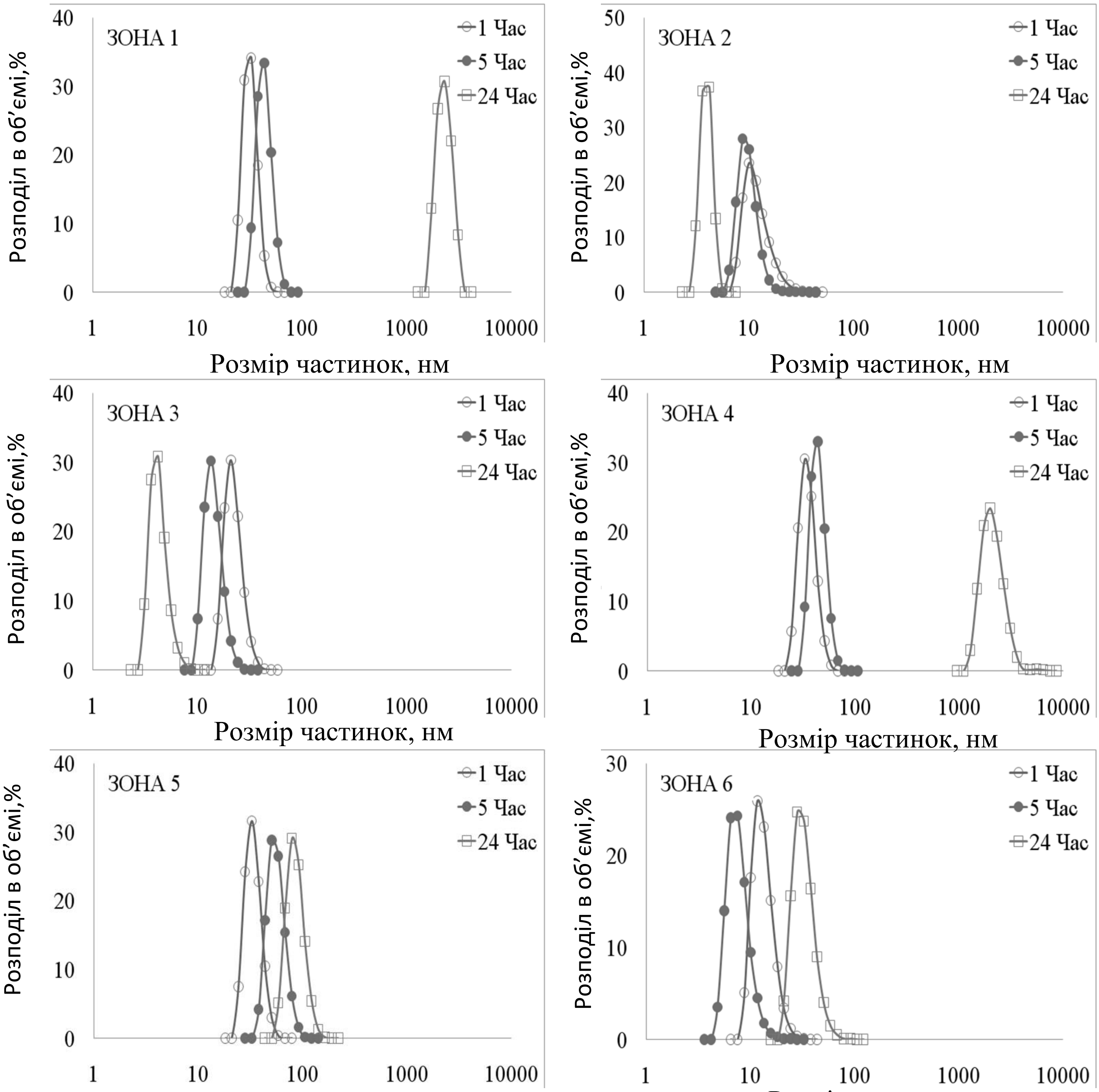


Рис. 2. Структурні діаграми ЛКС настоянок стріляється озимий часник (стрілки) за різними зонами в залежності від часу екстрагування 1, 5, 24 години.

Таблиця 1. Рослинні настойки часнику, що стріляється

омер зони	Розмір піку за кількістю в залежності від часу, нм			Опис зразка
	1 ч.	5 ч.	24 ч.	Світлий прозорий
ЗОНА 1	32	44	1990	Світлий прозорий
ЗОНА 2	10	9	4	Світлий прозорий
ЗОНА 3	21	14	4	Світлий прозорий
ЗОНА 4	33	44	1990	Світлий з жовтим - відтінком
ЗОНА 5	33	51	79	Світлий прозорий
ЗОНА 6	12	8	79	Світлий прозорий

Розміри структурних комплексів вихідних настоянок знаходяться в інтервалі 10...100 нм для всіх зон протягом першої години екстрагування.

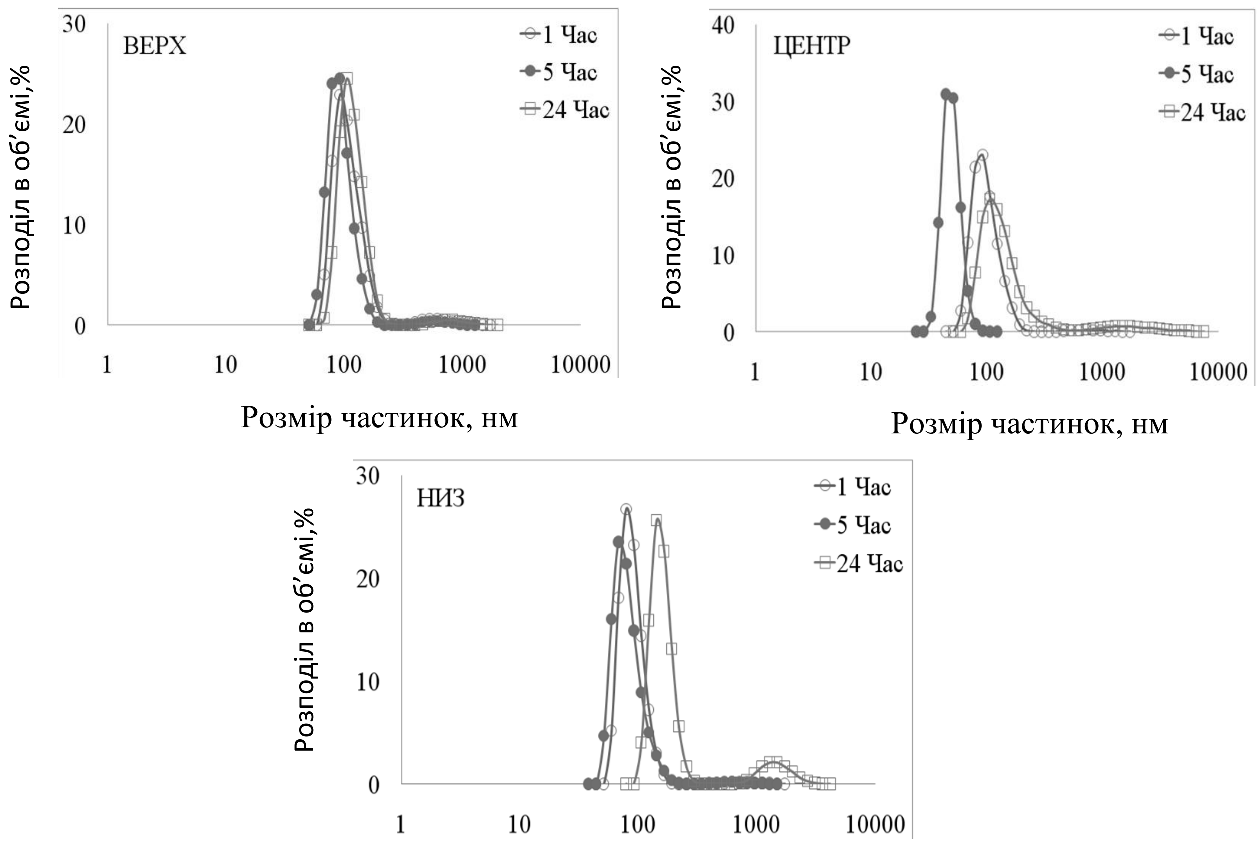


Рис. 3. Структурні діаграми ЛКС настоянок голівка однозубкова (сівок), залежно від часу екстрагування: 1, 5, 24 години.

На рис. 3 і 4 показані структурні діаграми настоянок Головка однозубкова (сівок), та Головка із зубками (зубок) відповідно. Різні головки часнику структурою демонструють різний розмір частинок, при екстрагуванні. Так, настоянка часнику сівка, незалежно від зони, демонструє розмір частинок 50...84 нм зі стабільністю середнього розміру частинок протягом 24 год. У голівці часнику із зубчиком спостерігається різниця середнього розміру частинок залежно від зони, де було взято зразок для екстрагування. Так, у зоні ВЕРХ спостерігається середній розмір частинок становить 2 нм протягом 24 год. При цьому в зоні НІЗ, у проміжку 24 год, видно утворення комплексу з мікронним розміром близько 1 мкм. Середня зона також демонструє зростання частинок та утворення комплексу. Варто відзначити, що настойка 1 годину вказує приблизно один і той же розмір частинок незалежно від зони.

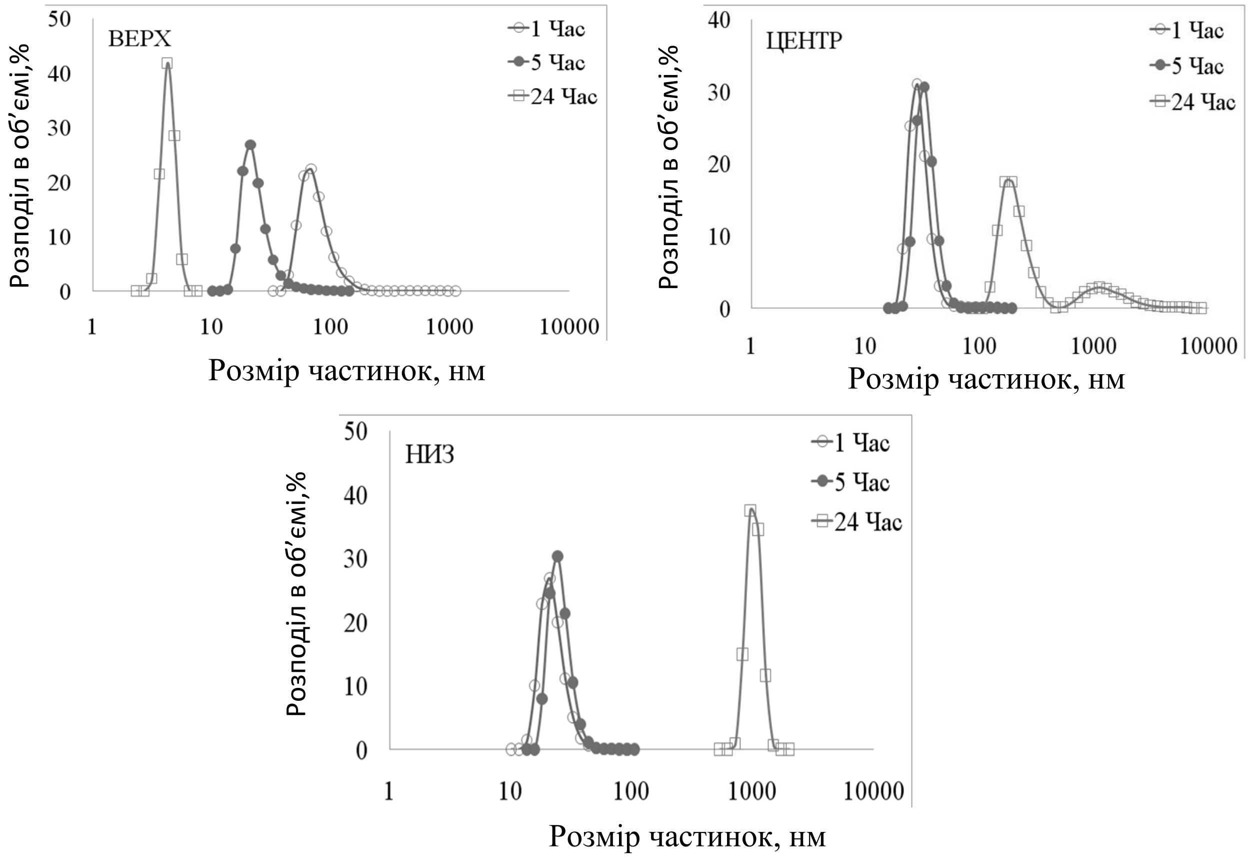


Рис. 4. Структурні ЛКС діаграми настоянок Головка із зубками (зубок) залежно від часу екстрагування 1, 5, 24 години.

Слід зазначити, що стабільність у часі структурних комплексів діапазону нанометрового прямо пропорційно залежить від концентрації вихідного компонента. Так, відповідно до залежності (рис. 5), насичення настоянок структурними комплексами розміром 3...5 нм із зразків зі 100 г часнику (зубок) відбувається протягом 1 години, при цьому у зразках з 40 г часнику (зубок) дані розміри комплексів досягаються після 24 годин витримки. Зразки часнику масою 60 і 80 г також корелюють із зазначеною залежністю після 1 та 8 годин витримки, утворюються структурні комплекси розміром 2…4 нм.

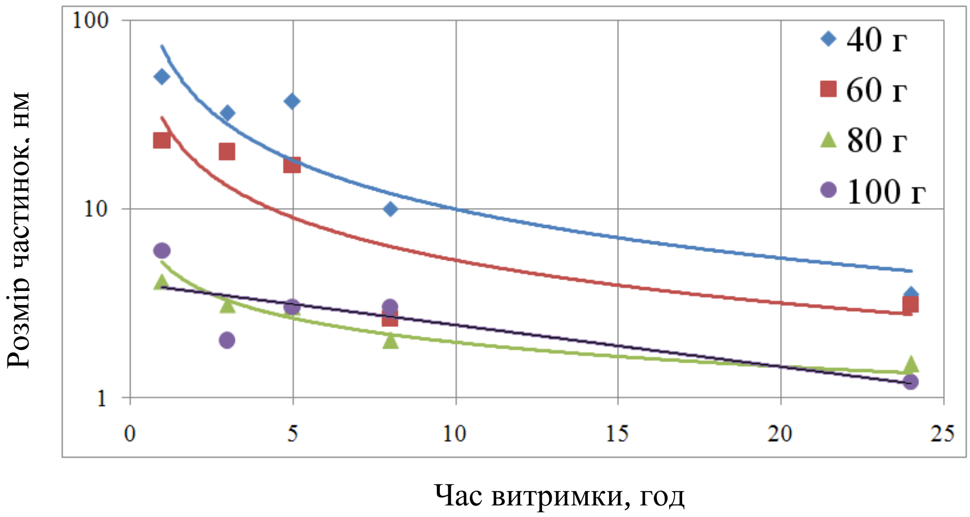


Рис. 5. Розподіл розмірів структурних комплексів у водних настойках часнику (зубок) від концентрації часнику 40...100 г/л та часу витримки 1...24 год.

У таблиці 2 наведено результати аналізу щодо елементів. Встановлено, що макроелементи (Ca, K, Mg, Na, P, S) становлять основу часнику, також є незалежно від зони, мікроелементи (Zn, Fe, Cu, Se, Ns, Cu, Mn). На межі чутливості методу аналізу є елементи (Pb, Ti, Al, Co, Sr). Помітної різниці в хімічному складі між голівкою однозубкового часнику та голівкою із зубками не виявлено.

Таблиця 2. Результати хімічного аналізу – фрагментів часнику по зонах

г/кг	Головка однозубкова (сівок)			Головка із зубками (зубок)		
	ВЕРХ	ЦЕНТР	НИЗ	ВЕРХ	ЦЕНТР	НИЗ
Ba	1,2	2,1	2,5	1,9	1,9	0,9
Ca	541	832	617	323	617	416
K	11610	21690	16735	26350	13613	13895
Mg	849	1094	1188	681	825	915
Mn	2	3	5	<,0000	2	3
Na	211	43	938	49	325	207
P	6243	8357	5853	7366	5158	6220
S	17520	13415	15875	9488	14045	18445
Se	0,58	0,62	0,32	0,2	0,84	0,34
Cd	1,09	0,9	0,81	0,6	0,95	0,82
Cr	1,86	1,61	1,42	1,08	1,63	1,21
Cu	6,2	11	2,9	5,5	3,1	4,1
Fe	48	70	31	35	56	42
Ni	1,3	1,5	1,3	0,9	1,4	1
V	0,94	0,93	0,81	0,57	0,88	0,66
Zn	26,4	39	14,7	39,3	16,7	26
B	8,09	13,07	9,44	12,43	8,36	7,37

Результати кількісного аналізу настоянок після 24 години екстрагування представлені в таблиці 3. Як видно у складі настоянок, - виходячи з чутливості методу атомно-емісійної спектроскопії, присутні 8 макро-і мікроелементів.

Таблиця 3.

Хімічний склад водних настоянок часнику після 24 годин екстрагування

мг/кг	Головка однозубкова (сівок)			Головка із зубками (зубок)		
	ВЕРХ	ЦЕНТР	НИЗ	ВЕРХ	ЦЕНТР	НИЗ
Co	0,003	0,005	0,003	0,007	0,001	0,002
K	670	742	580	762,80	686	547
Mg	60,79	60,88	70,81	63,09	66,01	75,32
Na	100	102	94	120	104	115
Se	0,06	0,11	0,08	0,14	0,8	0,15
Cu	0,30	083	0,49	0,96	0,55	0,37
Fe	1,25	1,55	1,30	1,48	1,27	1,28
Zn	1,20	1,49	1,53	2,07	2,01	1,18

Точно видно присутність (Na, K, Mg), а також елементів (Cu, Fe, Zn, Se). Це для всіх зразків незалежно від зони зразка часнику.

Можна припустити, що піки за кількістю від 2 до 90 нм дає присутність мікроелементів у водних настойках часнику, які переходять з об'єму часнику в об'єм дисперсного середовища підчас екстрагування. Частинки розміром до 10 нм можуть надавати високу біологічну активність настоянок.

7. Перспективи подальшого розвитку досліджень

Перспективи подальшого розвитку досліджень даної теми є вивчення біологічних властивостей отриманих настойок по відношенню до штамів найбільш розповсюджених мікроорганізмів: мікробів, бактерій, грибів, міксоміцетів. Встановлення залежності між розміром наночастинок та рівнем біологічно активних властивостей.

8. Висновки

1. Наведені результати досліджень демонструють, що шляхом водного настоювання фрагментів часнику можна отримати настойки з наночастинками середній розмір яких знаходиться в інтервалі 2…4 нм. Стабільність у часі структурних комплексів нанометрового діапазону прямо пропорційно залежить від концентрації вихідного компонента. Цей метод синтезу не включає застосування хімічних реагентів (відновників, стабілізаторів), що відкриває широку перспективу промислового виробництва наночастинок для медицини, фармації, харчової промисловості та екології.

2. Необхідно розширити дослідження взаємозв'язку наноструктурних композитів зі своїми функціональними властивостями, враховуючи, що науці відомо близько 300 тисяч видів рослин [15], з перспективою налагодити дослідне виробництво цих субстанцій.

9. Подяка

Висловлюємо щиру подяку співробітникам Центру колективного користування науковими приладами "Спектрометричний центр елементного аналізу" Національного ботанічного саду ім. Н. Н. Гришко НАН України за проведені аналізи по визначенню вмісту хімічних елементів в об’єктах дослідження.

Список літератури

1) A.M. Pisoschi, A. Pop, C. Georgescu, V. Turcuş, N.K. Olah, E. Mathe, An overview of natural antimicrobials role in food, Eur. J. Med. Chem. 143 (2018) 922–935.

2) Y. Zhu, R. Anand, X. Geng, Y. Ding, A mini review: garlic extract and vascular diseases, Neurol. Res. (2018) 1–5.

3) S. Banon, P. Diaz, M. Rodriguez, M.D. Garrido, A. Price, Ascorbate, green tea and grape seed extracts increase the shelf-life of low sulphite beef patties, Meat Sci. 77 (2007) 626-633.

4) An overview of natural antimicrobials role in food / Aurelia Magdalena Pisoschi, Aneta Pop, Cecilia Georgescu та ін.]. // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2018. – №143. – С. 922–935. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.11.095

5) Foodborne illness acquired in the United States - Major pathogens / [E. Scallan, R. M. Hoekstra, F. J. Angulo та ін.]. // Emerging Infectious Diseases. – 2011. – №17. – С. 7–15.

6) S.A. Hayek, R. Gyawali, S.A. Ibrahim, Antimicrobial natural products, in A. Méndez-Vilas (Ed.), Microbial pathogens and strategies for combating them: science, technology and education, Formatex, Badajoz, Spain, 2013, Vol.2. pp. 910-921.

7) Пац Н.В. Экстракт чеснока «Kyolic» нормализует микроэлементный состав плазмы крови у детей// Журнал Гродненского государственного медицинского университета. - 2003. – № 3. – С. 65-70

8) Mauricio Barreto Pinilla C. Antimicrobial activity of nanoliposomes co-encapsulating nisin and garlic extract against Gram-positive and Gram-negative bacteria in milk / C. Mauricio Barreto Pinilla, A. Brandelli. // Innovative Food Science and Emerging Technologies. – 2016. – №36. – С. 287–293.

9) Allicin: Chemistry and biological properties / [J. Borlinghaus,, F. Albrecht, M. C. Gruhlke та ін.]. // Molecules. – 2014. – №19(8). – С. 12591–12618. https://doi.org/10.3390/molecules190812591

10) Arzanlou M. Introducing of green garlic plant as a new source of allicin / M. Arzanlou, S. Bohlooli. // Food Chemistry. – 2010. – №120. – С. 179–183.

11) Бузук, Г. Н. Чеснок посевной // Вестник фармации. - 2002. - № 4. - С. 4-45

12) Marvanová, Soň., Kulich, P., Skoupý, R., Hubatka, Františ., Ciganek, M., Bendl, J., Hovorka, J., Machala, M., Size-segregated urban aerosol characterization by electron microscopy and dynamic light scattering and influence of sample preparation, Atmospheric Environment (2018), doi: 10.1016

13) D. G. Dalgleish and F. R. Hallett Dynamic light scattering: applications to food Systems // Food Research International, Vol. 28, No. 3, pp. 181-193, 1995

14) Karl Fischer, Manfred Schmidt Pitfalls and novel applications of particle sizing by dynamic light scattering // Biomaterials 98 (2016) 79-91

15) Джеймс А.Дьюк. Зеленая аптека. ЗАО «Издательский Дом Ридерз Дайджест», Москва 117218 о/я 8, 2009.

The composition and structure of promising biologically active complexes in the range of 2...4 nm nanoparticles

Oleksii Gornostai
Institute of electric welding named after E. O. Paton of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
ORCID 0000-0003-4961-7397

Abstract: In this article, the water tinctures selected by the research subjects were obtained on the basis of different groups and fragments of garlic: arrowhead winter garlic (arrows), single-tooth head (seed), head with teeth (clove). The results of the study of the particle size in water tinctures of garlic, size distribution, particle polydispersity and the evolution of the change in particle size depending on the exposure time for 24 h, using the method of laser correlation spectroscopy, are presented. In the obtained tinctures, the formation of structural elements with the smallest size of 2...4 nm was observed within 24 hours. The presence of particles up to 10 nm in size indicates the potentially high biological activity of the obtained tinctures. A study of the stability over time of aqueous dispersions within 24 hours was carried out. The results of the study indicate the dependence of the size distribution of structural complexes in water tinctures of garlic (cloves) on the concentration of garlic in the range of 40...100 g/l at a time interval of 1...24 hours. The qualitative and quantitative composition of micro- and macroelements in water tinctures of garlic was also determined using the method of optical emission spectrometry with inductively coupled plasma. Studies of the chemical composition of both initial garlic fragments and aqueous dispersions after 24 hours of infusion were conducted. Based on the results of the study of the structure and chemical composition, the above-mentioned research objects can be used in medicine, food industry and agriculture as elements of natural preservatives or drugs with biologically active properties obtained on the basis of plant raw materials.

Key words: extract, tincture, garlic, nanoparticles, structure, nanoemulsions

---